



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C25D 11/34, 5/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/15878</b> (43) Date de publication internationale: 23 mars 2000 (23.03.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02141</p> <p>(22) Date de dépôt international: 9 septembre 1999 (09.09.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/11441 15 septembre 1998 (15.09.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLLAC [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7, 11/13, Cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BELLO, Alain [FR/FR]; 7, rue du Lion, F-57330 Hettange-Grande (FR). WAJDA, Sylviane [FR/FR]; 10, rue des Grands Bois, F-57700 Hayange (FR). PETITJEAN, Jacques [FR/FR]; 68, rue des Tilleuls, F-57100 Manom (FR). ROSSI, Armand [FR/FR]; 49, rue de la Centrale, F-57290 Fameck (FR).</p> <p>(74) Mandataire: NEYRET, Daniel; Usinor, Direction de la Propriété Industrielle, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: ZINC COATED STEEL PLATES COATED WITH A PRE-LUBRICATING HYDROXYSULPHATE LAYER AND METHODS FOR OBTAINING SAME</p> <p>(54) Titre: TOLES D'ACIER ZINGUE REVETUES D'UNE COUCHE PRELUBRIFIANTE D'HYDROXYSULFATE ET PROCEDES D'OBTENTION DE CETTE TOLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a steel plate coated with a metal layer based on zinc and a zinc hydroxysulphate layer, whereof the surface density of sulphur is more than 0.5 mg/m<sup>2</sup>. The invention also concerns a method for obtaining said plate by treating a zinc coated sheet metal: either in a highly alkaline sulphate solution under polarisation: or in a sulphate solution containing Zn<sup>2+</sup> ions without polarisation. The hydroxysulphate deposit brings about a pre-lubricating effect applicable to operations for forming sheet metal.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc et d'une couche à base d'hydroxysulfate de zinc, pour laquelle la densité surfacique de soufre est supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup>. Procédé d'obtention de cette tôle par traitement d'une tôle zinguée: soit dans une solution de sulfate très alcaline sous polarisation, soit dans une solution de sulfate contenant des ions Zn<sup>2+</sup> sans polarisation. Le dépôt d'hydroxysulfate apporte un effet prélubrifiant applicable aux opérations de mises en forme de tôle.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Tôles d'acier zingué revêtues d'une couche prélubrifiante  
d'hydroxysulfate et procédés d'obtention de cette tôle.**

L'invention concerne la prélubrification de la surface zinguée de tôles revêtues de zinc ou d'alliage à base de zinc et le traitement de ces tôles dans  
5 des solutions aqueuses contenant des sulfates.

Le document intitulé « The influence of some sulphur-containing anions on the anodic behaviour of zinc in an alkaline medium », rédigé par S.S. Abd El Rehim et al., publié dans « Journal of Electroanalytical Chemistry » 401 (1996) 113-118, décrit, en milieu alcalin ( $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$ , donc  $\text{pH} = 13$ ), l'oxydation  
10 du zinc en ion hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$  dans une première étape, puis l'oxydation de cet ion hydroxyde en oxyde de zinc  $\text{ZnO}_2$  dans une deuxième étape ; ce document décrit également l'incidence d'espèces soufrées en solution, notamment d'ions sulfates  $\text{SO}_4^-$ , sur la deuxième étape d'oxydation.

Selon ce document, si la concentration en ions  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$  atteint le produit  
15 de solubilité, l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  précipite et forme un film passivant sur la surface.

En se référant aux figures 2 et 4, ce document (voir page 115) enseigne que la présence d'anions  $\text{SO}_4^-$  stimule la dissolution du zinc ; cet effet pourrait provenir de l'adsorption de ces anions sur la surface zinguée qui facilite  
20 l'oxydation du zinc de cette surface par ces anions adsorbés.

En se référant aux figures 2 et 5, ce document (voir page 115) enseigne également qu'une concentration trop élevée en anions dans la solution alcaline provoque la rupture du film de passivation formé après la première étape d'oxydation.

25 Le domaine de concentration étudié dans ce document couvre la plage 0,05 à 1,7 mole  $\text{SO}_4^-$  par litre.

Les documents JP 61-60915, 63-46158, 63-46159 et EP 0 339 578 décrivent des traitements anodiques de tôles d'acier zingué dans des solutions aqueuses contenant des sulfates et l'utilisation de ces traitements pour colorer  
30 les surfaces zinguées de ces tôles.

La concentration d'électrolyte dans la solution de traitement est comprise entre 70 et 200 g/l ; la concentration de sulfate de sodium est par exemple de 150 g/l, c'est à dire environ 1 mole/litre.

Le document JP 63-274797 décrit l'utilisation d'un traitement de même  
5 type pour améliorer l'aptitude à la phosphatation de tôles d'acier revêtues par électrodéposition d'un alliage à base de zinc contenant du nickel.

La solution de traitement contient alors, outre les sulfates (par exemple : sulfate de magnésium, de sodium ou d'aluminium à 150 g/l), des acides carboxyliques (par exemple : citrique, maléique, salicylique à 30 ou 40 g/l).

10 Le pH de la solution de traitement est compris entre 4 et 5,5.

On conduit le traitement anodique sous une densité de courant comprise entre 30 et 200 A/dm<sup>2</sup> jusqu'à ce que la quantité d'électricité consommée soit comprise entre 50 et 500 C/dm<sup>2</sup> de surface à traiter.

Selon ce document, ce traitement améliore l'aptitude à la phosphatation  
15 parce qu'il aboutit à l'élimination des traces superficielles d'hydroxydes de zinc - Zn(OH)<sub>2</sub> - et permet d'améliorer la réactivité de surface.

Les tôles résultant de ces traitements sous polarisation anodique dans des solutions aqueuses contenant au moins 0,05 mole d'ions sulfate par litre, notamment plus de 10 g/l d'ions sulfate, posent des problèmes d'emboutissage  
20 et de mise en forme.

Le brevet EP 0 489 105 décrit un procédé de traitement de la surface métallique d'une tôle, notamment d'une tôle d'acier, destiné à préparer ladite tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel :

- on applique sur cette surface une solution aqueuse d'un sel aquasoluble  
25 d'un métal alcalin, notamment du phosphate de potassium,
- on sèche ladite surface,
- puis on effectue au moins une opération de huilage de ladite surface.

Les conditions d'application et de séchage sont adaptées pour obtenir un dépôt de phosphate de densité surfacique comprise entre 5 à 40 mg/m<sup>2</sup>.

30 L'huile utilisée peut être une huile de protection temporaire contre la corrosion et/ou une huile de lubrification pour la mise en forme, notamment l'emboutissage.

Ainsi, avant stockage et/ou transport, on peut effectuer un premier huilage de protection ; après déstockage, on peut effectuer un deuxième huilage de lubrification pour préparer la mise en forme, notamment par emboutissage.

Selon ce document EP 0 489 105, le traitement de phosphatation, 5 préalable au huilage, permet d'améliorer sensiblement la lubrification au moment de la mise en forme : il s'agit donc d'un traitement de prélubrification.

La tôle zinguée obtenue est dotée d'une dépôt pré lubrifiant à base de phosphate.

L'effet lubrifiant de ce traitement de phosphatation se révèle parfois 10 insuffisant sur tôles zinguées ; par ailleurs, ce traitement génère des effluents contenant des phosphates, ce que l'on souhaite éviter.

L'invention a pour but de fournir une tôle zinguée pré lubrifiée plus performante que celles qu'on obtient par phosphatation et d'offrir un traitement de pré lubrification de tôles zinguées plus efficace qu'un traitement de 15 phosphatation et plus respectueux de l'environnement au niveau des effluents qu'il génère.

A cet effet, l'invention a pour objet une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc caractérisée en ce que :

- ladite couche métallique est elle-même revêtue d'une couche à base 20 d'hydroxysulfate de zinc,
- la densité surfacique de soufre correspondant à ladite couche d'hydroxysulfate est supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

D'autres caractéristiques avantageuses de la tôle selon l'invention sont indiquées dans les revendications dépendantes.

25 Plusieurs procédés d'hydroxysulfatation permettent de parvenir à la tôle zinguée pré lubrifiée selon l'invention.

L'invention a donc également pour objet un **premier procédé d'obtention d'une tôle selon l'invention** à partir d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc comprenant les étapes consistant à appliquer sur la 30 surface zinguée de la tôle de départ une solution aqueuse de traitement contenant plus de 0,07 moles d'ions sulfate par litre, à polariser de manière

anodique ladite surface de manière à faire circuler un courant de polarisation, puis rincer ladite surface, puis la sécher, caractérisé en ce que :

- le pH de ladite solution est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.

- la quantité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de ladite surface et engendrant sur ladite surface le dépôt d'une couche comprenant du soufre, est adaptée pour que la quantité de soufre obtenue dans ladite couche d'hydroxysulfate dépasse 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

D'autres caractéristiques avantageuses du premier procédé d'obtention de la tôle selon l'invention sont indiquées dans les revendications dépendantes.

En pratique, on peut déterminer, pour des conditions prédéterminées d'utilisation de la solution de traitement, la quantité minimale de charges qu'il convient de faire circuler pour obtenir un dépôt présentant une teneur en soufre de 0,5 mg/m<sup>2</sup> ; pour mettre en œuvre ce procédé, il convient alors que la quantité de charges utilisée soit supérieure à cette quantité minimale.

La tôle obtenue par ce procédé, puis huilée, offre de très bonnes propriétés tribologiques bien adaptées à la mise en forme, notamment par emboutissage : ce traitement d'hydroxysulfatation a donc un effet de prélubrification.

En optimisant l'épaisseur de la couche d'hydroxysulfate déposée, l'effet prélubrifiant obtenu est supérieur à celui apporté par un traitement dans une solution de phosphate tel que décrit dans EP 0 489 105.

On constate que cet effet de prélubrification provient de la nature du dépôt : le spectre de réflexion infra-rouge du dépôt obtenu est représenté à la figure 3 (réflectance en % en fonction du nombre d'onde en cm<sup>-1</sup>) ; il s'agit ici essentiellement d'une couche d'hydroxysulfate de zinc, également appelé sulfate basique de zinc ; cet hydroxysulfate répondrait à la formule générale :  $[Zn_x(SO_4)_y(OH)_z, t H_2O]$ , où  $2x = 2y + z$ , avec y et z différents de zéro ; de préférence, z est supérieur ou égal à 6 ; selon le spectre de la figure 3, x=4, y=1, z=6 et t=5.

Pour être efficace au niveau de la prélubrification, il convient que cette couche d'hydroxysulfate de zinc adhère à la surface traitée : les conditions portant sur le pH de la solution de traitement et l'étape de séchage en fin de traitement sont déterminantes à cet effet.

Si le pH de la solution est inférieur à 12, on ne forme pas d'hydroxysulfates adhérents sur la surface à traiter ; si le pH de la solution est supérieur ou égal à 13, l'hydroxysulfate se re-dissout et/ou se décompose en hydroxydes de zinc ; on se retrouve alors dans des conditions analogues à  
5 celles décrites dans le document de S.S. Abd El Rehim précédemment cité.

Après rinçage mais avant séchage, la couche déposée sur la tôle présente l'aspect d'un gel encore peu adhérent ; le séchage est adapté pour éliminer l'eau liquide résiduelle du dépôt et permet de faire mieux adhérer la couche sur la tôle.

10 Lorsqu'on utilise du sulfate de sodium dans la solution, si la concentration en sulfate de sodium est inférieure à 10 g/l dans la solution, on observe peu de formation de couche d'hydroxysulfate sur la surface ; de façon plus générale, il importe donc que la concentration en ions sulfate soit supérieure à 0,07 moles par litre.

15 De préférence, la concentration en ions sulfate est inférieure ou égale à 1 mole/litre ; dans le cas de l'utilisation de sulfate de sodium, à des concentrations supérieures à 142 g/l (équivalent à 1 mole  $\text{SO}_4^{2-}$ /litre), par exemple 180 g/l, on observe une diminution du rendement de formation de la couche d'hydroxysulfate.

20 On a constaté que l'effet prélubrifiant du traitement n'était obtenu que si l'épaisseur de la couche déposée correspondait à plus de 0,5 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre, de préférence au moins 3,5 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre.

On a constaté à l'inverse que l'effet prélubrifiant de la couche d'hydroxysulfate diminuait si la quantité de soufre déposée dépassait largement  
25 30 mg/m<sup>2</sup>, du fait, semble-t-il, de la dégradation de l'adhérence de cette couche ; on a également constaté que si la quantité de soufre déposée dépassait 27 mg/m<sup>2</sup>, la phosphatabilité de la tôle obtenue se dégradait, les cristaux de phosphate déposés étant alors trop gros.

Ainsi, pour obtenir un effet prélubrifiant significatif, il convient que la  
30 quantité d'hydroxysulfates déposée soit supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup> et inférieure ou égale à 30 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre, de préférence comprise entre 3,5 et 27 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre.

Il convient donc que la densité de charge appliquée soit adaptée à cette quantité d'hydroxysulfates apte à procurer cet effet prélubrifiant significatif.

Ainsi, de préférence, la densité de charge appliquée est de préférence comprise entre 10 et 100 C/dm<sup>2</sup> de surface à traiter.

- 5 Si la densité de charge dépasse 100 C/dm<sup>2</sup>, on constate que la quantité de soufre déposée sur la surface n'augmente plus et même diminue.

Ce premier procédé d'obtention d'une tôle selon l'invention permet donc de former sur une surface zinguée une couche à base d'hydroxysulfate, à la fois suffisamment épaisse et adhérente.

- 10 Grâce à la polarisation anodique de la surface zinguée à traiter, on assiste à une dissolution rapide du zinc à proximité immédiate de la surface zinguée, ce qui favorise la précipitation de sels de zinc sur cette surface.

- Ainsi, pour réaliser ce traitement de manière aussi productive que possible avec un rendement faradique satisfaisant, il convient d'effectuer le  
15 dépôt de la couche d'hydroxysulfate sous une densité de courant de polarisation élevée, notamment supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup>.

Pour une densité de courant inférieure ou égale à 20 A/dm<sup>2</sup>, le rendement de dépôt est très faible et la teneur en soufre de la couche déposée ne permet pas d'obtenir l'effet prélubrifiant optimum.

- 20 Les essais expérimentaux ont montré que, pour une densité de charges électriques prédéterminée, par exemple 20 C/dm<sup>2</sup>, la quantité de soufre déposée sur la surface à traiter était une fonction homogène croissante de la densité de courant dans le domaine de valeurs comprises entre 20 et 200 A/dm<sup>2</sup> ; de préférence, on choisit donc une densité de courant aussi élevée que  
25 possible, par exemple de 200 A/dm<sup>2</sup>.

Comme contre-électrode, on peut utiliser une cathode en titane.

- La température de la solution de traitement est généralement comprise entre 20°C et 60°C ; de préférence, on procède à une température supérieure ou égale à 40°C, de manière à augmenter la conductivité de la solution et à  
30 diminuer les pertes ohmiques.

La vitesse de circulation de la solution à la surface de la tôle n'a pas, ici, d'incidence déterminante sur le traitement selon l'invention.



Après formation de la couche d'hydroxysulfate sur la surface, on rince abondamment la surface traitée à l'eau déminéralisée ; dans le cadre de ce premier procédé, l'étape de rinçage est importante pour éliminer les réactifs alcalins à la surface du dépôt, qui causeraient des problèmes de corrosion.

- 5 La tôle ainsi prélubrifiée par le traitement selon l'invention présente une coloration homogène, un peu plus soutenue par rapport à celle d'une tôle zinguée non traitée ; ce traitement ne colore néanmoins pas la tôle, comme dans les documents JP 61-60915, 63-46158, 63-46-159 et EP 0 339 578 déjà cités ; observé au microscope, le dépôt résultant du traitement selon l'invention
- 10 se présente sous forme de plaques éparses ; on a remarqué que la densité de plaques augmentait avec la quantité de soufre déposée par unité de surface.

Dans ce premier procédé d'obtention d'une tôle zinguée prélubrifiée selon l'invention, le zinc nécessaire à la formation du dépôt prélubrifiant d'hydroxysulfate de zinc provient de la dissolution anodique du zinc sous l'effet

15 de la polarisation de la surface zinguée.

Ce premier procédé d'obtention présente à l'évidence l'inconvénient économique de nécessiter une installation de polarisation.

Afin de pallier cet inconvénient, l'invention a également pour objet un **deuxième procédé d'obtention d'une tôle selon l'invention** à partir d'une

20 tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc comprenant :

- une étape d'application, sur la surface zinguée de la tôle de départ, d'une solution aqueuse de traitement contenant plus de 0,01 mole d'ions sulfate  $\text{SO}_4^-$  par litre,

- et une étape postérieure de séchage,

25 caractérisé en ce que :

- ladite solution de traitement contient des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à une concentration supérieure à 0,01 mole/litre,

- les conditions d'application, notamment la durée, la température de ladite solution, la concentration en ions  $\text{SO}_4^-$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans ladite

30 solution, sont adaptées pour que la quantité de soufre obtenue dans ladite couche d'hydroxysulfate dépasse 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

D'autres caractéristiques avantageuses du deuxième procédé d'obtention de la tôle selon l'invention sont indiquées dans les revendications dépendantes.

Ce deuxième procédé d'obtention d'une tôle selon l'invention ne nécessite pas d'installation de polarisation.

- 5        On prépare par exemple les solutions de traitement par dissolution de sulfate de zinc dans de l'eau pure ; on utilise par exemple du sulfate de zinc heptahydraté ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) ; la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  est alors égale à celle des anions  $\text{SO}_4^{=}$ .

- 10       Le pH de la solution de traitement utilisée pour ce deuxième procédé est généralement beaucoup moins basique que celui de la solution de traitement utilisée pour le premier procédé ; le pH de la solution de traitement correspond de préférence au pH naturel de la solution, sans addition de base ni d'acide ; la valeur de ce pH est généralement comprise entre 5 et 7.

- 15       On applique la solution de traitement sur une surface zinguée de tôle d'une manière classique, par exemple au trempé, par aspersion ou par enduction.

- 20       Les conditions d'application comme la durée pour le trempé et l'aspersion ou la quantité pour l'enduction, comme la température de solution, comme les concentrations en ions  $\text{SO}_4^{=}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , sont adaptées d'une manière connue en elle-même pour que la quantité de soufre obtenue dans la couche finale d'hydroxysulfate dépasse 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

On a constaté que si la concentration en ions  $\text{SO}_4^{=}$  et/ou si la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  était inférieure à 0,1 mole/litre, on ne parvenait pas à former une telle couche d'hydroxysulfate.

- 25       De préférence, les solutions de traitement utilisées contiennent entre 20 et 160 g/l de sulfate de zinc heptahydraté, correspondant à une concentration molaire d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{=}$  comprise entre 0,07 et 0,55 mole/litre ; dans ce domaine de concentrations, on a constaté que la vitesse de dépôt était peu influencée par la valeur de la concentration.

- 30       Après application et avant séchage, la couche déposée sur la tôle est adhérente ; le séchage est adapté pour éliminer l'eau liquide résiduelle du dépôt.

Entre l'étape d'application et l'étape de séchage, on rince de préférence la tôle de manière à éliminer la partie soluble du dépôt obtenu ; l'absence de rinçage et l'obtention d'un dépôt partiellement solubilisable à l'eau qui en résulte ne sont pas très préjudiciables à l'effet prélubrifiant, du moment que le

5 dépôt obtenu comprend bien la couche prélubrifiante d'hydroxysulfate insoluble à l'eau au contact de la tôle.

La tôle obtenue par ce deuxième procédé présente des caractéristiques intrinsèques et extrinsèques comparables à celles de la tôle obtenue par le premier procédé ; le spectre de réflexion du dépôt d'hydroxysulfate par infra-

10 rouge sous incidence rasante est donné à la figure 4 (réflectance en % en fonction du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ) ; il s'agit également ici essentiellement d'une couche d'hydroxysulfate de zinc, qui répondrait à même la formule générale :  $[\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z, t \text{ H}_2\text{O}]$ , où  $2x = 2y + z$ , avec y et z différents de zéro ; de préférence, z est supérieur ou égal à 6 ; selon le spectre de la figure

15 4,  $x=4$ ,  $y=1$ ,  $z=6$  et  $t=3$  ; le dépôt d'hydroxysulfate obtenu est finement cristallisé et très couvrant.

Ce deuxième procédé présente les avantages suivants sur le premier procédé :

- la polarisation anodique de la surface zinguée n'est pas nécessaire pour

20 obtenir l'effet prélubrifiant recherché,

- le dépôt d'hydroxysulfate obtenu est plus homogène.

De nombreux paramètres peuvent avoir une incidence significative sur la vitesse et/ou l'épaisseur du dépôt d'hydroxysulfate obtenu :

- les conditions d'applications de la solution :

25     ➤ la durée d'application : le dépôt obtenu au bout de 300 secondes peut présenter une densité surfacique double de celui obtenu au bout de 100 secondes ;

      ➤ le renouvellement de la solution au voisinage de la surface zinguée : en cas d'application au trempé, l'agitation appropriée du bain permet

30     de doubler la vitesse de dépôt ;

- la température de la solution de traitement : on détermine le domaine de températures optimales, par exemple entre 40°C et 60°C.

En ce qui concerne l'incidence des concentrations en ions  $\text{SO}_4^{=}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution de traitement, on constate qu'il existe des seuils de concentration en deçà desquels on n'obtient pas de dépôt pré lubrifiant, mais on constate aussi que des concentrations trop élevées n'améliorent pas  
5 sensiblement la vitesse de dépôt et peuvent même la diminuer légèrement.

Pour mettre en œuvre ce deuxième procédé, on optimise ces paramètres d'une manière connue en elle-même pour obtenir un dépôt d'hydroxysulfate conforme à l'invention, c'est à dire contenant une quantité de soufre supérieure à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ .

10 Selon une variante de ce deuxième procédé, la solution de traitement contient un agent oxydant du zinc, comme l'eau oxygénée ; cet agent oxydant peut avoir un effet accélérateur d'hydroxysulfatation très marqué à faible concentration ; on a constaté que l'addition de seulement  $0,03\%$ , soit  $8 \cdot 10^{-3}$  mole/litre d'eau oxygénée, ou de  $2 \cdot 10^{-4}$  mole/litre de permanganate de  
15 potassium dans la solution permettait de doubler (approximativement) la vitesse de dépôt ; on a constaté, au contraire, que des concentrations 100 fois supérieures ne permettaient plus d'obtenir cette amélioration de la vitesse de dépôt.

Compte tenu de l'effet pré lubrifiant du dépôt d'hydroxysulfate, l'invention a  
20 enfin pour objet un **procédé de mise en forme** d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc comprenant les étapes consistant à traiter la surface de ladite tôle revêtue selon le premier ou le deuxième procédé décrits ci-dessus, à appliquer un film d'huile lubrifiante sur ladite surface traitée séchée et à mettre en forme à proprement parler ladite tôle.

25 Ces procédés s'appliquent par exemple sur les tôles électrozinguées ; pour les tôles galvanisées au trempé, on utilisera de préférence le deuxième procédé de traitement ; pour les tôles revêtues d'alliage de zinc, on utilisera par exemple le deuxième procédé de traitement sans rinçage.

D'autres avantages du procédé et de la tôle zinguée de l'invention  
30 apparaîtront à la lecture des exemples présentés ci-après à titre non limitatif de la présente invention et en référence aux figures suivantes :

- la figure 1, en référence à l'exemple 1, illustre les résultats des tests d'emboutissabilité effectués sur différents échantillons de tôle traitée selon l'invention ou non traitée ; la zone hachurée correspond à la zone de rupture.

- la figure 2, en référence à l'exemple 4, illustre les variations de la  
5 quantité de soufre obtenu par le premier procédé selon l'invention, en fonction de la densité de charge de polarisation appliquée.

- les figures 3 et 4 représentent les spectres de réflexion infra-rouge de tôles revêtues d'une couche d'hydroxysulfate selon l'invention, respectivement selon le premier et selon le deuxième procédés d'obtention de cette tôle  
10 précédemment décrits.

### MATÉRIELS :

1) La tôle utilisée pour les essais de traitement est une tôle d'acier, nuance dite « acier calmé à l'aluminium » de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm,  
15 revêtue par électrodéposition en bain chlorure sur les deux faces d'une couche métallique de zinc d'épaisseur 7,5  $\mu\text{m}$  environ.

2) Le sulfate utilisé pour préparer la solution de traitement du premier procédé est du sulfate de sodium ; tout autre sulfate soluble peut être utilisé.

Le sulfate utilisé pour le deuxième procédé selon l'invention est du sulfate  
20 de zinc heptahydraté  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

### MÉTHODES :

#### 1) Tests d'emboutissabilité :

On dispose d'une presse d'emboutissage adaptée pour réaliser des  
25 godets de 50 mm de diamètre intérieur à partir de flans de tôles de diamètre 90 mm ; on utilise un poinçon de diamètre 50 mm présentant à l'extrémité un rayon de courbure de 3 mm, une matrice de diamètre 52,6 mm présentant un rebord intérieur de rayon de courbure 3,5 mm.

La vitesse d'emboutissage est réglée à 12 cm/min. ; la force maximale de  
30 serre-flan est de 150 kN.

La presse est équipée de moyens de contrôle en continu des paramètres d'emboutissage, notamment la pression de serre-flan, la force d'emboutissage et la course du poinçon.

Lors d'une opération d'emboutissage d'un flan de tôle donné sous une  
5 pression de serre-flan de tôle prédéterminée, on trace la courbe d'évolution de la force d'emboutissage en fonction de la course du poinçon ; cette courbe passe par un maximum qui définit la force maximale d'emboutissage en cours d'opération.

Pour une série d'opérations d'emboutissage sous différentes pressions de  
10 serre-flan, on obtient ainsi une série de valeurs de forces maximales d'emboutissage ; on peut alors tracer la courbe d'évolution de la force maximale d'emboutissage en fonction de la pression de serre-flan ; ces courbes correspondent souvent à des droites, dont la pente caractérise les frottements du poinçon et de la matrice sur les deux faces de la tôle.

15 Une pente faible correspond à de faibles frottements, c'est à dire à des tôles bien lubrifiées sur les deux faces.

Ce protocole d'essais d'emboutissage permet donc d'évaluer le niveau de lubrification de la surface d'une tôle en vue de son emboutissage ; pour évaluer ce niveau sur une seule face, on appose sur l'autre face un film de Teflon ®  
20 (côté poinçon) de manière à obtenir sur cette autre face un frottement toujours constant au regard de celui qui s'exerce sur la surface à évaluer.

Pour évaluer l'effet prélubrifiant d'un traitement de surface du type de celui de l'invention, on applique ce protocole sur des tôles prélubrifiées par traitement préalable et huilées d'une manière standard (avec film de Teflon ®  
25 sur la face non traitée) ; le huilage standard consiste ici à appliquer, sur la surface traitée, de l'huile référencée 6130 de la Société QUAKER de manière à obtenir une couche de 1 g/m<sup>2</sup> environ.

## 2) Tests de phosphatabilité :

30 Pour évaluer la phosphatabilité, notamment après traitement d'hydroxysulfatation selon l'invention, les échantillons de tôle sont phosphatés d'après un protocole prédéterminé correspondant aux méthodes classiques

pratiquées dans l'industrie automobile, en utilisant plusieurs bains classiques de traitement de surface adaptés pour former une couche de phosphates de zinc, manganèse et nickel ; on peut utiliser les bains commercialisés à cet effet par les Sociétés PARKER ou CFPI ; on utilise ainsi généralement et  
5 successivement : un ou deux bains de dégraissage alcalin, un bain d'affinage, puis un bain de phosphatation ; chaque étape est suivie d'un rinçage à l'eau.

Après ce traitement selon le protocole prédéterminé, on évalue la qualité de la couche de phosphates déposés, notamment en terme de morphologie et de composition chimique ; on utilise à cet effet la microscopie électronique à  
10 balayage et la spectroscopie d'absorption atomique.

#### Exemple 1 :

##### Effet d'un dépôt d'hydroxysulfates sur l'emboutissabilité d'une tôle zinguée :

On part d'échantillons de tôle d'acier telle que définie au paragraphe  
15 MATÉRIELS.

Dans le but d'utiliser le premier procédé d'obtention de tôle selon l'invention, on prépare une solution de traitement par dissolution de sulfate de sodium dans de l'eau ( concentration : 60 g/l) et addition de soude jusqu'à obtenir pH = 12,7.

20 On effectue le traitement d'échantillons de tôles dans une « cellule à circulation d'électrolyte » où ils sont immergés dans cette solution portée à 40°C, et où ils sont polarisés anodiquement par rapport à une cathode en titane ; la « cellule à circulation d'électrolyte » est réglée de sorte que la vitesse de l'électrolyte au voisinage et le long de la surface de tôle à traiter est de 100  
25 m/min.

On effectue quatre essais (n°1 à n°4) de traitements dans les conditions reportées au tableau I ; l'échantillon de référence (« Réf. ») mentionné dans ce tableau n'a pas subi de traitement de surface particulier.

Après immersion et polarisation anodique, on rince les échantillons traités  
30 à l'eau déminéralisée.

Tableau I - Définition des traitements pour essais d'emboutissage

N° essai	Densité de courant	Densité de charge	Temps d'électrolyse	Quantité déposée mg/m <sup>2</sup>	
				Soufre	Sodium
Réf.		0 C/dm <sup>2</sup>	0 s.	0,0 mg/m <sup>2</sup>	5,0 mg/m <sup>2</sup>
1	200 A/dm <sup>2</sup>	5 C/dm <sup>2</sup>	0,025 s	0,5 mg/m <sup>2</sup>	5,5 mg/m <sup>2</sup>
2	200 A/dm <sup>2</sup>	10 C/dm <sup>2</sup>	0,050 s	7,5 mg/m <sup>2</sup>	4,8 mg/m <sup>2</sup>
3	150 A/dm <sup>2</sup>	20 C/dm <sup>2</sup>	0,133 s	26,9 mg/m <sup>2</sup>	4,8 mg/m <sup>2</sup>
4	200 A/dm <sup>2</sup>	50 C/dm <sup>2</sup>	0,250 s	59,6 mg/m <sup>2</sup>	5,8 mg/m <sup>2</sup>

On analyse ensuite la surface des échantillons de manière à mesurer la quantité de soufre déposée en surface ; on mesure également la quantité de sodium en surface ; les résultats sont reportés au Tableau I.

Le soufre est dosé par fluorescence des rayons X (« SFX ») ; la profondeur prise en compte par cette méthode d'analyse est de plusieurs microns ; comme le substrat d'acier zingué ne contient pas de soufre (hormis les quantités correspondant aux impuretés inévitables), le signal donné par cette méthode de dosage correspond alors effectivement à du soufre déposé lors du traitement ; la quantité de soufre déposée est calculée à partir du signal mesuré, suivant une loi pré-établie.

Le sodium est dosé, après lixiviation de la surface à l'eau bouillante, par spectroscopie à absorption atomique (« SAA »).

La quantité de sodium observée en surface de l'échantillon de référence est tout à fait classique pour un acier électrozingué ; les quantités approximativement identiques relevées sur les échantillons traités indiquent que le sodium de la solution de traitement ne s'incorpore pas au dépôt à base d'hydroxysulfate.

On procède ensuite aux tests d'emboutissabilité de la façon décrite au paragraphe MÉTHODES ; on rapporte les résultats sur un diagramme donnant en ordonnée la force maximale d'emboutissage en kN et en abscisse la force de serre-flan en kN ; ce diagramme est reporté à la figure 1, avec les correspondances suivantes entre les symboles et les échantillons : échantillon



de référence : des carrés vides ( $\square$ ) ou pleins - essai n°1 : des losanges vides ou pleins ; essai n°2 : des triangles ( $\Delta$ ) - essais n°3 : des croix droites (+) - essai n°4 : des croix inclinées (x) ; la zone supérieure hachurée correspond à la zone de rupture.

- 5 On remarque une amélioration très sensible de l'emboutissage et un effet prélubrifiant très marqué dès que la quantité de soufre déposée atteint 7,5 mg/m<sup>2</sup> ; un tel prétraitement correspond à une quantité de charges d'au moins 10 C/dm<sup>2</sup> (voir Tableau I) ; les essais de l'exemple 6 montrent que l'effet prélubrifiant est obtenu pour des quantités de soufre inférieures, de l'ordre de 10 3,5 mg/m<sup>2</sup>.

Exemple comparatif 1 :

Mise en évidence du rôle du soufre sur l'effet prélubrifiant :

- 15 Sur les mêmes échantillons de tôle que dans l'exemple 1, on a effectué un traitement comparatif sous polarisation anodique (densité de charges : 12 C/dm<sup>2</sup> - densité de courant : 9,8 A/dm<sup>2</sup>) dans une solution à la même température et au même pH que dans l'exemple 1, mais ne contenant pas de sulfates ; ce traitement comparatif consiste donc à déposer une couche d'hydroxydes de zinc à la place des hydroxysulfates de l'exemple 1.

- 20 Le faible niveau de densité de courant utilisé provient du faible niveau de conductivité de l'électrolyte utilisé qui ne contient que de la soude.

On effectue les mêmes tests d'emboutissabilité que dans l'exemple 1.

- 25 Sur le diagramme (force maximale d'emboutissage - force de serre-flan), on obtient alors des résultats comparables à ceux de l'échantillon de référence et de l'essai n°1 de l'exemple 1.

N'obtenant aucun effet prélubrifiant avec un dépôt sans soufre, on confirme donc qu'une quantité de soufre supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup> dans le dépôt est nécessaire pour obtenir l'effet prélubrifiant recherché.

30 Exemple 2 :

Premier procédé sous polarisation : incidence de la densité de courant sur la quantité de soufre déposée :

On procède à une série de traitements sur les mêmes échantillons que dans l'exemple 1 et à l'aide de la même solution que dans l'exemple 1.

A la différence de l'exemple 1, les traitements sont réalisés dans une « cellule à électrode tournante » ; l'échantillon de forme circulaire est plongé dans cette cellule et est animé d'un mouvement de rotation ; la vitesse de défilement de l'électrolyte au voisinage de l'échantillon dépend donc de la vitesse de rotation.

Tous les traitements sont effectués sous la même densité de charge : 20 C/dm<sup>2</sup>.

Chaque traitement est effectué sous une densité de courant différente ; après traitement, on mesure la quantité de soufre déposée par une méthode différente de celle décrite dans l'exemple 1, qui passe par l'utilisation d'une diode Silicium-Lithium (« Si-Li ») adaptée à cet effet sur une installation de microscopie à balayage.

Les résultats obtenus sont reportés au Tableau II.

Tableau II - Influence de la densité de courant sur le dépôt.

Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	25	50	75	100	125	150	175	200
Quantité Soufre déposée (mg/m <sup>2</sup> )	4,1	8,2	11,1	11,9	13,3	13,2	14,5	15,9

On constate donc que le rendement de dépôt, exprimé en densité de soufre déposée, augmente avec la densité de courant.

### Exemple 3 :

Premier procédé sous polarisation : incidence du pH de la solution de traitement sur la quantité de soufre déposée :

On procède à une série de traitements sur les mêmes échantillons que dans l'exemple 1 et à l'aide d'une solution analogue à celle de l'exemple 1, à la valeur de pH près ; l'installation de traitement est la même que dans l'exemple 2 (« cellule à électrode tournante »).

Tous les traitements sont effectués sous la même densité de charge 20 C/dm<sup>2</sup> et sous la même densité de courant 200 A/dm<sup>2</sup>.

Chaque traitement est effectué à l'aide d'une solution de pH différent ; après traitement, on mesure la quantité de soufre déposée par la même  
5 méthode que dans l'exemple 2.

Les résultats obtenus sont reportés au Tableau III.

Tableau III - Influence du pH de la solution sur le dépôt.

pH de la solution	11	12	12,7	13,4
Quantité Soufre déposée (mg/m <sup>2</sup> )	1	2	13	0

On en déduit que la quantité de soufre déposée ne devient significative,  
10 c'est à dire supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup> que si, approximativement,  $12 \leq \text{pH} < 13$ .

#### Exemple 4 :

Premier procédé sous polarisation : incidence de la densité de charge (C/dm<sup>2</sup>) appliquée pendant le traitement sur la quantité de soufre déposée :

15 On procède à une série de traitements sur les mêmes échantillons que dans l'exemple 1 et à l'aide de la même solution que dans l'exemple 1.

Tous les traitements sont effectués sous la même densité de courant 200 A/dm<sup>2</sup>, mais avec des densités de charge différentes.

Après traitement, on mesure la quantité de soufre déposée par la même  
20 méthode que dans l'exemple 1.

Les résultats sont reportés à la figure 2 où l'on a porté la teneur en soufre en mg/m<sup>2</sup> en ordonnée et la densité de charge en C/dm<sup>2</sup> en abscisse.

Cette figure montre que, au delà d'une densité de charge de l'ordre de 100 C/dm<sup>2</sup>, la quantité de soufre déposée décroît ; cette diminution pourrait  
25 s'expliquer par l'éclatement des premiers dépôts d'hydroxysulfate formés sous l'effet de la poursuite de la dissolution du substrat zingué.

Exemple 5 :Effet du traitement de tôle selon l'invention sur la phosphatabilité :

On procède aux tests de phosphatabilité tels que définis au paragraphe MÉTHODES ci-dessus, sur des d'échantillons traités selon l'invention dans les conditions de l'exemple 1, et présentant différentes teneurs surfaciques en soufre (Tableau I).

Après phosphatation tri-cation (dont Mn, Ni), l'observation microscopique de la surface, traitée puis phosphatée, révèle que la taille des cristaux de phosphate déposés augmente avec la teneur surfacique initiale en soufre ; ce grossissement semble acceptable dans le cas des tôles résultant des essais n°2 et n°3, mais semble inacceptable dans le cas de l'essai n°4 ; pour permettre une bonne phosphatation, il importerait que la quantité de soufre déposée résultant du traitement selon l'invention ne dépasse pas 27 mg/m<sup>2</sup>.

L'analyse des surfaces phosphatées révèle alors que :

- les quantités de manganèse et de nickel déposées sont bien corrélées à la quantité de phosphore, ce qui confirme la bonne phosphatation ;
- la quantité de soufre est inférieure à 1 mg/m<sup>2</sup>, ce qui montre que le dépôt d'hydroxysulfate est éliminé lors de la phosphatation.

Après phosphatation et mise en peinture de tôles traitées selon les essais n°2 et n°3 de l'exemple 1, on obtient des tôles peintes présentant un aussi bel aspect de surface que la tôle de référence phosphatée et peinte dans les mêmes conditions.

Exemple 6 :Mise en œuvre du deuxième procédé sans polarisation par trempé :

Dans le but d'utiliser le deuxième procédé d'obtention de tôle selon l'invention, on prépare une solution de traitement par dissolution de sulfate de zinc heptahydraté dans de l'eau ; la solution est utilisée à son pH naturel, sans addition d'acide ni de base ; le pH naturel obtenu est voisin de 7.

Pour appliquer la solution de traitement, on trempe les échantillons de tôles dans cette solution, sans polarisation électrique.

Après immersion, on rince deux fois les échantillons traités à l'eau déminéralisée : d'abord à 20°C pendant 8 secondes environ, puis à 50°C pendant 5 secondes environ.

On sèche ensuite les échantillons rincés.

- 5 On observe un dépôt d'hydroxysulfate sur les échantillons obtenus ; du fait du rinçage, on considère donc que les dépôts obtenus sont insolubles dans l'eau.

- En utilisant une solution à 90 g/l de sulfate de zinc heptahydraté, l'influence des conditions d'application sur la quantité de soufre contenue dans  
10 le dépôt est récapitulée ci-après :

- durée de trempé et vitesse d'agitation :

- sans agitation : 5 mg/m<sup>2</sup> à 60 s. , 10 mg/m<sup>2</sup> à 300 s.

- avec agitation : 10 mg/m<sup>2</sup> à 60 s., 15 mg/m<sup>2</sup> à 120 s., 25 mg/m<sup>2</sup> à 300 s.

- 15 - température de la solution, utilisée sous agitation : densité de dépôt optimale entre 42 et 62°C, densité de dépôt réduite de 30% environ à 20°C ou à 70°C.

- En utilisant une solution de traitement à 50°C sous agitation, on constate que la concentration en sulfate de zinc heptahydraté influence peu la vitesse de  
20 dépôt dans le domaine compris entre 20 et 160 g/l ; la quantité de soufre obtenue dans le dépôt diminue même quand cette concentration augmente : 5 mg/m<sup>2</sup> pour 20 g/l, et 3,5 mg/m<sup>2</sup> seulement pour 160 g/l au bout de 10 secondes de trempé.

- En utilisant une solution de traitement à 50°C sous agitation, contenant 40  
25 g/l de sulfate de zinc heptahydraté et différents agents oxydants du zinc, on mesure la quantité de soufre obtenue dans le dépôt après 10 secondes de traitement ; les résultats obtenus sont reportés au tableau IV et illustrent bien l'intérêt à utiliser un agent oxydant du zinc à faible concentration comme agent activateur du traitement d'hydroxysulfatation selon l'invention.

Tableau IV : influence de l'agent oxydant du zinc sur la vitesse de dépôt.

Activateur d'hydroxysulfatation dans la solution de traitement :	Dépôt hydroxysulfate obtenu : quantité de soufre
Sans (référence)	4 mg/m <sup>2</sup>
CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O à 0,24 g/l	5 mg/m <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 0,03%	12 mg/m <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 3%	8 mg/m <sup>2</sup>
KMnO <sub>4</sub> à 0,001 N = 2 10 <sup>-4</sup> mole/litre	7,5 mg/m <sup>2</sup>
KMnO <sub>4</sub> à 0,1 N, soit 2 10 <sup>-2</sup> mole/litre	2 mg/m <sup>2</sup>

Des tests d'emboutissabilité effectués selon le protocole défini au 5 paragraphe « Méthodes » sur des échantillons préparés à l'aide de ce deuxième procédé ont montré qu'on obtenait un effet prélubrifiant comparable à celui obtenu sur des échantillons préparés à l'aide du premier procédé ; des échantillons présentant un dépôt d'hydroxysulfate contenant respectivement 3,5 mg/m<sup>2</sup>, 4,3 mg/m<sup>2</sup> et 6 mg/m<sup>2</sup> de soufre ont permis d'obtenir des forces

10 maximales d'emboutissage inférieures à celles des échantillons non traités et au plus comparables à celles d'échantillons prélubrifiés par phosphatation ; ces résultats confirment que les tôles hydroxysulfatées selon l'invention présentent des propriétés d'emboutissage au moins comparables et en général supérieures à celles des tôles phosphatées de l'art antérieur.

15

Exemple 7 :Mise en œuvre du deuxième procédé sans polarisation par enduction ;Influence de la partie soluble du dépôt sur l'effet prélubrifiant.

On prépare une solution de traitement par dissolution de 25,7 g/l de 20 sulfate de zinc heptahydraté dans de l'eau ; la solution est utilisée à son pH naturel, sans addition d'acide ni de base ; le pH naturel obtenu est voisin de 7.

On applique un film homogène de solution de traitement par enduction des échantillons de tôles ; la solution est appliquée à température ambiante.

5 à 60 secondes après application, on sèche l'échantillon.

Les dépôts obtenus sur les échantillons séchés présentent alors tous la même épaisseur et la même quantité de soufre.

Mais la part solubilisable du dépôt dépend du délai (5 à 60 secondes) entre l'application et le séchage, pendant lequel la réaction d'hydroxysulfatation a pu se développer.

Pour chaque échantillon, on mesure la quantité de soufre correspondant à la part solubilisable du dépôt et celle correspondant à la part insolubilisable, c'est à dire à l'hydroxysulfate.

Les résultats obtenus sont reportés au tableau V en fonction du délai de séchage.

Tableau V : partie soluble/insoluble du dépôt obtenu par enduction :

Délai de séchage :		5 s.	20 s.	40 s.	60 s.
Quantité de S dans dépôt (mg/m <sup>2</sup> )	insoluble :	5	6	7	7
	soluble :	9	8	7	7

On constate donc que, à température ambiante et en l'absence d'agent accélérateur d'hydroxysulfatation, la réaction d'hydroxysulfatation se poursuit jusqu'à 40 secondes aux dépens de la part soluble du dépôt.

En comparant les résultats de tests d'emboutissage effectués sur des échantillons dont le dépôt présente une part soluble importante à ceux d'échantillons où la part soluble a été éliminée par rinçage, on constate que, à quantité totale de soufre déposé identique, l'effet prélubrifiant du dépôt non rincé est légèrement inférieur à celui du dépôt rincé, insoluble et principalement constitué d'hydroxysulfate.

Cette observation confirme que l'effet prélubrifiant est principalement apporté par la couche d'hydroxysulfate insoluble à l'eau.

## REVENDICATIONS

- 1.- Tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc caractérisée en ce que :
- 5        - ladite couche métallique est elle-même revêtue d'une couche à base d'hydroxysulfate de zinc,
- la densité surfacique de soufre correspondant à ladite couche d'hydroxysulfate est supérieure à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
- 10       2.- Tôle selon la revendication 1 caractérisée en ce que ladite couche est insoluble à l'eau.
- 3.- Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que ladite densité surfacique de soufre est comprise entre 3,5 et 27 mg/m<sup>2</sup>.
- 15       4.- Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que ledit hydroxysulfate répond à la formule générale :
- $[ \text{Zn}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z, t \text{ H}_2\text{O} ]$ , où  $2x = 2y + z$ , avec y et z différents de zéro.
- 20       5.- Tôle selon la revendication 4 caractérisée en ce que z est supérieur ou égal à 6.
- 6.- Tôle selon la revendication 5 caractérisée en ce que  $z = 6$  et  $3 \leq t \leq 5$ .
- 25       7.- Procédé d'obtention d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 à partir d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc comprenant les étapes consistant à :
- appliquer sur la surface zinguée de ladite tôle une solution aqueuse de traitement contenant plus de 0,07 moles d'ions sulfate par litre,
- 30       - polariser de manière anodique ladite surface de manière à faire circuler un courant de polarisation,
- rincer ladite surface, puis la sécher,



caractérisé en ce que :

- le pH de ladite solution est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13,
  - la quantité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de ladite surface et engendrant sur ladite surface le dépôt d'une couche
- 5 comprenant du soufre, est adaptée pour que la quantité de soufre obtenue dans ladite couche d'hydroxysulfate dépasse 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

8.- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la concentration en ions sulfate dans ladite solution est inférieure ou égale à 1

10 mole/litre.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 8 caractérisé en ce que ladite quantité de charges électriques circulant pendant le traitement est adaptée pour que la quantité de soufre dans ladite couche soit comprise

15 entre 3,5 et 27 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre.

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que la densité de courant de polarisation appliquée pendant le traitement est supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup>.

20

11.- Procédé d'obtention d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 à partir d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc comprenant :

- une étape d'application, sur la surface zinguée de ladite tôle, d'une
- 25 solution aqueuse de traitement contenant plus de 0,01 mole d'ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>=</sup> par litre,
- et une étape postérieure de séchage,
- caractérisé en ce que :
- ladite solution de traitement contient des ions Zn<sup>2+</sup> à une concentration
- 30 supérieure à 0,01 mole/litre,
- les conditions d'application, notamment la durée, la température de ladite solution, la concentration en ions SO<sub>4</sub><sup>=</sup> et en ions Zn<sup>2+</sup> dans ladite

solution, sont adaptées pour que la quantité de soufre obtenue dans ladite couche d'hydroxysulfate dépasse 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

12.- Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comprend  
5 une étape de rinçage avant le séchage et après l'application.

13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12  
caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape de polarisation de ladite  
surface zinguée.

10

14.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13  
caractérisé en ce que, dans ladite solution de traitement, la concentration en  
ions Zn<sup>2+</sup> est approximativement égale à celle des ions SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

15 15.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14  
caractérisé en ce que la concentration en ions Zn<sup>2+</sup> et celle des ions SO<sub>4</sub><sup>=</sup> sont  
comprises entre 0,07 et 0,55 mole/litre.

16.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15  
20 caractérisé en ce que le pH de la solution de traitement est compris entre 5 et  
7.

17.- Procédé de mise en forme d'une tôle d'acier revêtue d'une couche  
métallique à base de zinc comprenant les étapes consistant à traiter la surface  
25 de ladite tôle revêtue, à appliquer un film d'huile lubrifiante sur ladite surface  
traitée et à mettre en forme à proprement parler ladite tôle, caractérisé en ce  
que ledit traitement est effectué par le procédé selon l'une quelconque des  
revendications 6 à 10 ou par le procédé selon l'une quelconque des  
revendications 11 à 16.

1/3

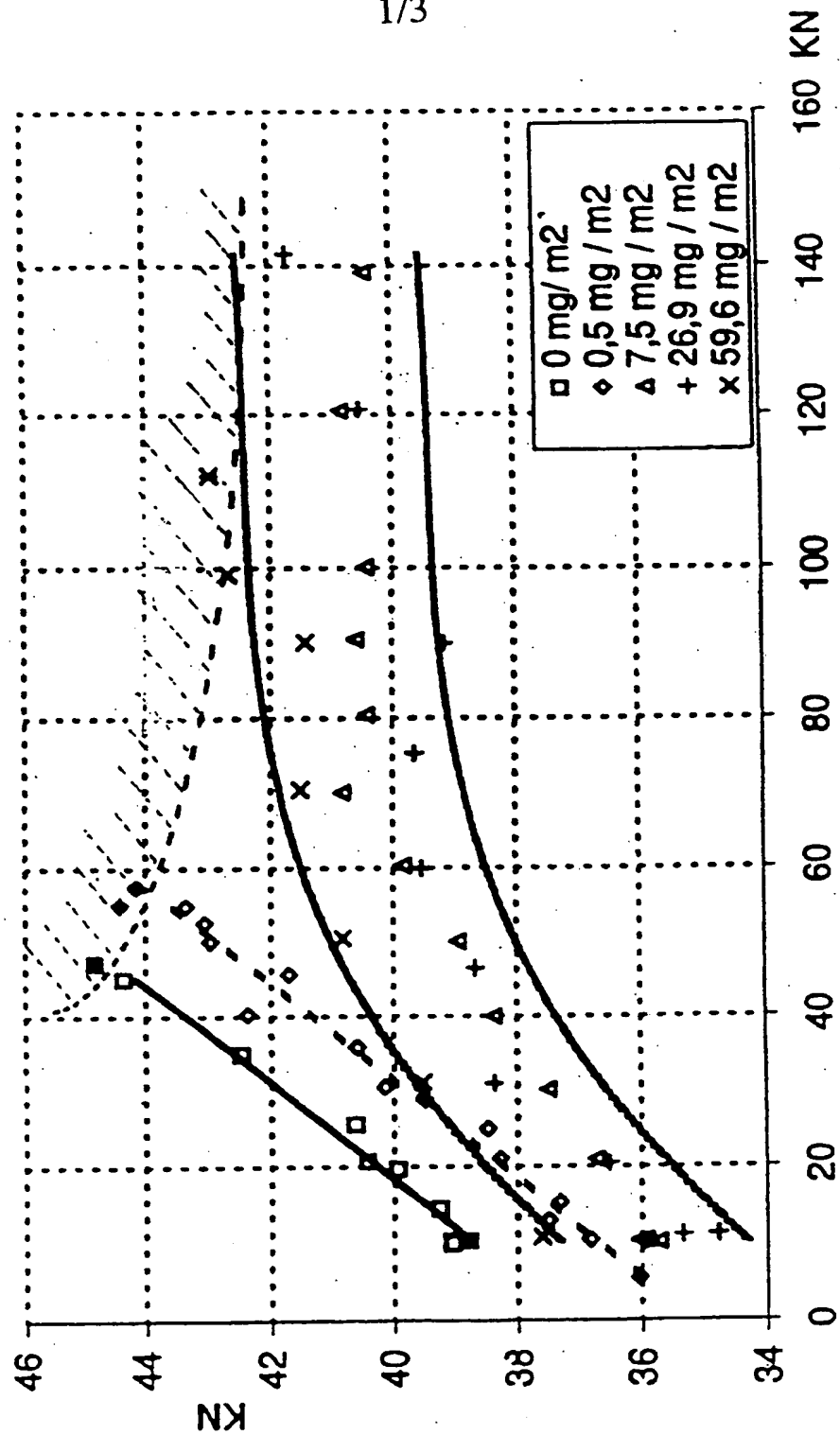


Fig.1

2/3

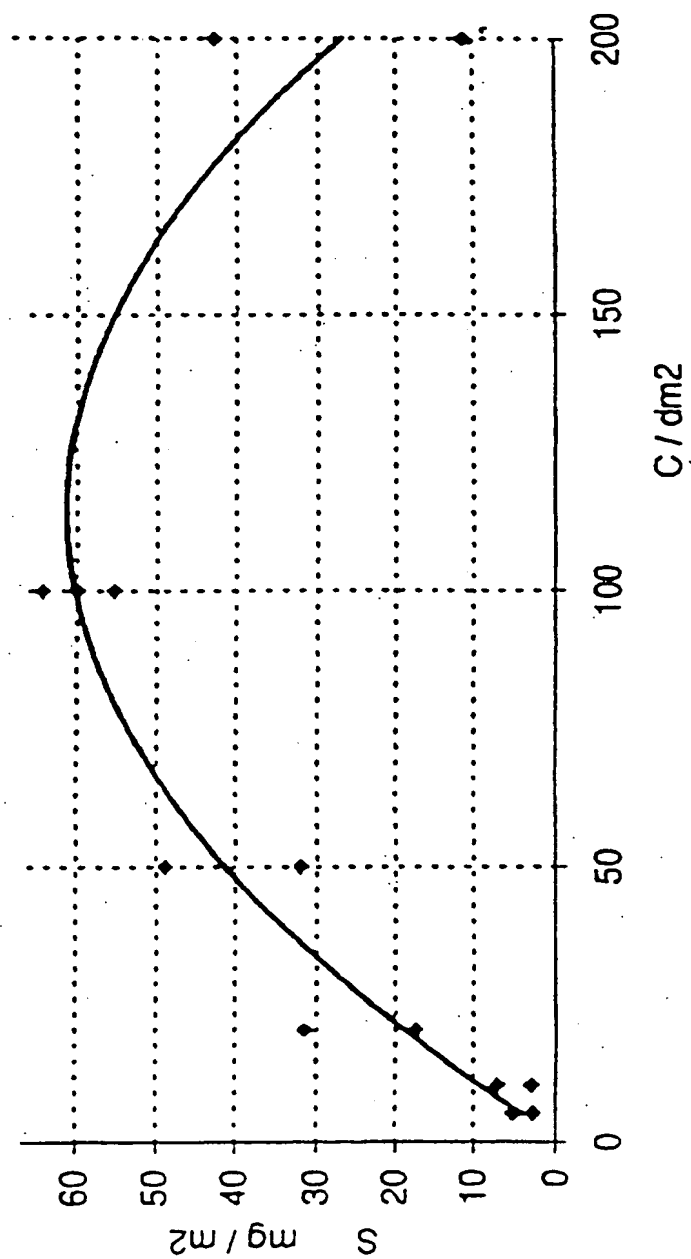


Fig.2

3/3

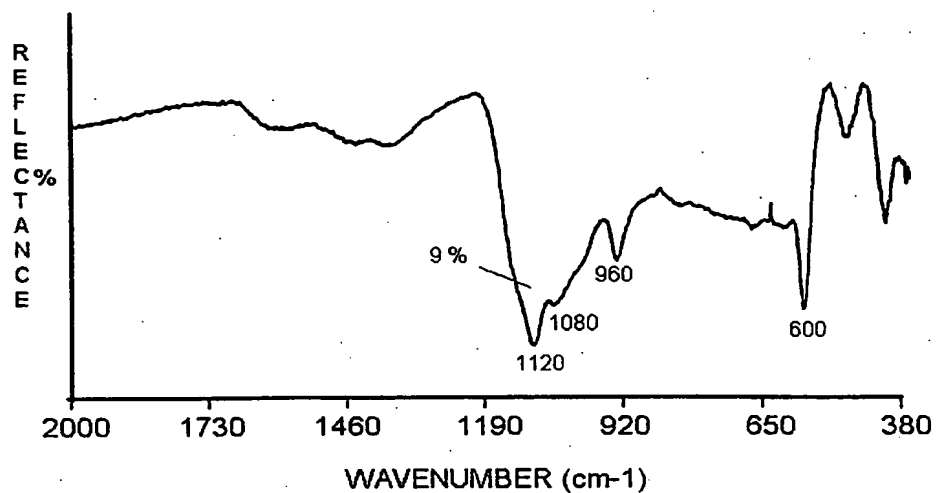


Fig. 3

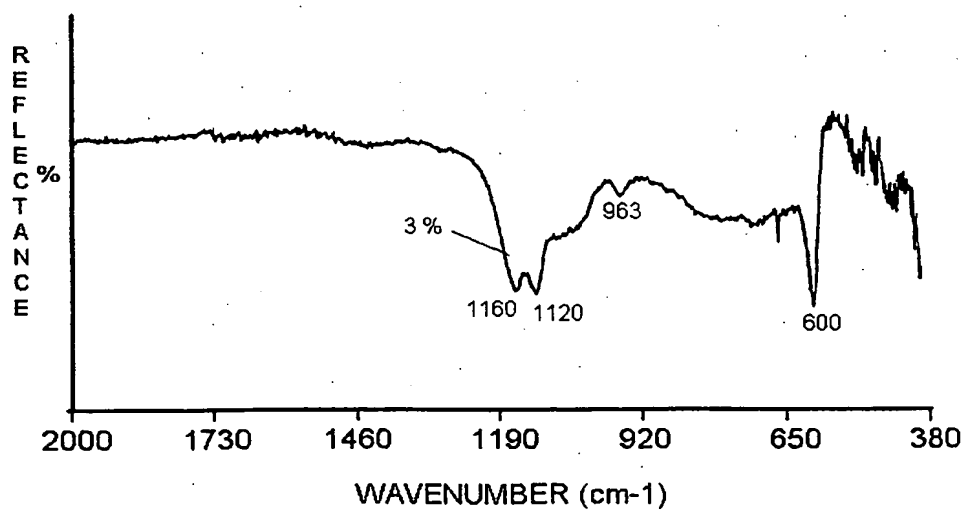


Fig.4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/R 99/02141

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D11/34 C25D5/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 16, 15 April 1996 (1996-04-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 214352, ABD EL REHIM, S. S. ET AL: "The influence of some sulfur -containing anions on the anodic behavior of zinc in an alkaline medium" XP002118547 cited in the application abstract & J. ELECTROANAL. CHEM. (1996), 401(1-2), 113-18 CODEN: JECHES; ISSN: 0368-1874, 1996, -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 1999

Date of mailing of the international search report

21/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr...e internationale No

PC...rR 99/02141

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C25D11/34 C25D5/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C25D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 16, 15 avril 1996 (1996-04-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 214352, ABD EL REHIM, S. S. ET AL: "The influence of some sulfur -containing anions on the anodic behavior of zinc in an alkaline medium" XP002118547 cité dans la demande abrégé & J. ELECTROANAL. CHEM. (1996), 401(1-2), 113-18 CODEN: JECHES; ISSN: 0368-1874, 1996, -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Leeuwen, R